

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024305 A1

(51) 国際特許分類: B01D 69/08, 71/56, D01F 6/60

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011062

(22) 国際出願日: 2003年8月29日 (29.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-262251 2002年9月9日 (09.09.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): NOK
株式会社 (NOK CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8585
東京都港区芝大門一丁目12-15 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇田 徹
(UDA, Toru) [JP/JP]; 〒251-0042 神奈川県藤沢市辻堂
新町四丁目3-1 NOK株式会社内 Kanagawa (JP).(74) 代理人: 吉田 俊夫, 外 (YOSHIDA, Toshio et al.); 〒
150-0022 東京都渋谷区恵比寿南一丁目21-11 ヒルサ
イド恵比寿202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLY(m-PHENYLENEISOPHTHAL- AMIDE) POROUS HOLLOW FIBER
MEMBRANE

(54) 発明の名称: ポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法

(57) Abstract: A poly(m-phenyleneisophthalamide) porous hollow fiber membrane is produced by ejecting a spinning solution containing poly(m-phenyleneisophthalamide), polyvinylpyrrolidone and an inorganic salt through a double annular nozzle with the temperature of the spinning solution kept at 70°C or above, spinning the ejected solution by a dry-wet spinning method, and subjecting the resulting fibers to treatment with a humectant. It is preferable that the poly(m-phenyleneisophthalamide) porous hollow fiber membrane be heat-treated in water at 80°C or above after the dry-wet spinning and prior to the treatment with a humectant. The poly(m-phenyleneisophthalamide) porous hollow fiber membrane exhibits a breaking strength of 10 MPa or above and a breaking extension of 80% or above after the wet heat treatment under the conditions of 100 °C and 80% humidity for 1000 hours or above with the breaking extension after the wet heat treatment kept at a level of at least 80 % of the breaking extension before the wet heat treatment, and is excellent in wet heat resistance and humidifying performance, thus being useful as humidifying membrane for solid polymer type fuel cells.

(57) 要約: ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリビニルピロリドンおよび無機塩を含有する製膜原液を、製膜原液温度を70°C以上に保持したまま二重環状ノズルから吐出させ、乾湿式紡糸した後保湿処理してポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜を製造する。その際、乾湿式紡糸後保湿処理に先立って、得られた多孔質中空糸膜を80°C以上の中水中で熱処理することが好ましい。得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜は、温度100°C、湿度80%の湿熱条件下で1000時間以上湿熱処理した後の破断強度が10MPa以上、破断伸びが80%以上であり、かつ破断伸びが湿熱処理前の80%以上を保持しており、また耐湿温性と加湿性能とにすぐれているので、固体高分子型燃料電池用加湿膜などとして有効に用いられる。

Best Available Copy

WO 2004/024305 A1

明 細 書

ポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法

5 技術分野

本発明は、ポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法に関する。さらに詳しくは、固体高分子型燃料電池用加湿膜などとして有効に用いられるポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法に関する。

10

背景技術

固体高分子型燃料電池に使用される固体高分子電解質膜は、水分子をある程度含んだ状態でなくてはイオン伝導性を示さないため、この電解質膜が乾燥すると発電効率の急激な低下をもたらす。一方、電解質膜が
15 水で濡れすぎた場合も、ガスが拡散しなくなるため、発電効率が低下する。このため安定して高い出力を得るには、電解質膜を適度に加湿する必要がある。電解質膜を加湿する方法としては、バブラー加湿方式、水蒸気添加方式および加湿膜方式などが挙げられるが、これらの中でも排
20 して供給ガスに移動させ、電解質膜を加湿する加湿膜方式が、加湿器を軽量、小型化できる点で有望であるとされている。

この加湿膜方式で使われる加湿膜の形状としては、膜モジュールとした場合の単位体積当りの透過面積が大きい中空糸膜形状が望ましい。また、燃料電池、特に移動体用燃料電池の電解質膜の加湿には、極めて高
25 い加湿能力が求められるため、中空糸膜の状態としては、水蒸気の毛管凝縮により高い透過速度が得られる点とこの凝縮により他の気体をバリ

ヤできる点で多孔質膜が望ましい。

かかる多孔質膜を得ることを目的として、本出願人は先に水溶性重合体および無機塩を含有する低温溶液重縮合法ポリメタフェニレンイソフタルアミド製膜原液を70℃以上の加熱条件下で凝固浴中に押出し、凝固
5 させることによりポリメタフェニレンイソフタルアミド分離膜を製造する方法を提案している(特開2001-286743号公報)。

一方、燃料電池、特に移動体用燃料電池には、長時間にわたって作動可能な耐久性が求められるため、加湿膜に対しても高温高湿環境下で長時間劣化しない耐湿熱性が求められる。しかしながら、耐湿熱性を満足
10 しようとした場合、加湿性能が低い加湿膜となってしまう、耐湿熱性と加湿性能の二つの性能を同時に満足させることは困難であった。

発明の開示

本発明の目的は、耐湿熱性と加湿性能とにすぐれ、固体高分子型燃料
15 電池用加湿膜などとして有効に用いられるポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法を提供することにある。

かかる本発明の目的は、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリビニルピロリドンおよび無機塩を含有する製膜原液を、製膜原液温度を70℃以上に保持したまま二重環状ノズルから吐出させ、乾湿式紡糸した
20 後保湿処理してポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜を製造することによって達成され、好ましくは乾湿式紡糸後保湿処理に先立って、得られた多孔質中空糸膜の80℃以上の水中での熱処理が行われる。

ポリメタフェニレンイソフタルアミドとしては次のような繰り返し単位
25 位



- が用いられ、実際には市販品であるデュポン社製品ノーメックスや帝人テクノプロダクツ製品コーネックスなどを用いることができる。ポリメタフェニレンイソフタルアミドは、それと添加剤および有機溶媒からなる製膜原液中、約12～35重量%、好ましくは14～25重量%を占めるような割合で用いられる。ポリメタフェニレンイソフタルアミドがこれより少ない割合で用いられると、加湿性能は優れているものの、膜の分画分子量が大きくなるため、気体のリーク量が大きく、すなわち気体バリア性が低くなる。一方、これより多い割合で用いられると、気体バリア性には優れているものの、加湿性能が低下するようになる。
- 5 ポリビニルピロリドン、その平均分子量が約20,000～100,000、好ましくは約30,000～50,000のものが、製膜原液中約4～10重量%、好ましくは約6～8重量%占めるような割合で用いられる。ポリビニルピロリドンがこれより少ない割合で用いられると、水蒸気透過速度が低くなり、また膜の分画分子量が大きくなるため、気体のリーク量が大きくなるよう
- 10 になる。一方、これより多い割合で用いられると、メタ型アラミドの溶解性が低下するようになり、製膜原液の粘度が非常に高くなるため、紡糸安定性が低下するようになる。また、ポリビニルピロリドンの平均分子量がこれより小さいと、加湿性能および気体バリア性に劣るようになり、一方これより大きい平均分子量のものが用いられると、製膜原液
- 15 の粘度が高くなり、紡糸が困難となる。

また、無機塩としては、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、臭化ナトリウム等のハロゲン化物、硝酸カリウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム等の硝酸塩、炭酸カリウム等の炭酸塩、チオシアン化カルシウム等のチオシアン化物などの少くとも一種が用いられ、好ましくは塩化カルシウム、塩化カルシウムと塩化リチウムの混合物が用いられる。塩

20 25

化カルシウムと塩化リチウムの混合物が用いられる場合には、塩化リチウムは混合物中50重量%以下の割合で用いられる。これらの無機塩は、製膜原液中約4~10重量%、好ましくは約6~8重量%占めるような割合で用いられる。無機塩がこれより少ない割合で用いられると、加湿性能や
5 他の気体のバリヤ性が低くなり、一方これより多い割合で用いられると、無機塩が析出したり、有機溶媒中へのメタ型アラミドの溶解性が低下するようになる。

以上の各成分を溶解させ、製膜溶液への残部を形成する有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセト
10 アミド、ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等の非プロトン性極性溶媒が用いられ、好ましくはジメチルアセトアミドが用いられる。

ポリフェニレンイソフタルアミドに無機塩またはポリビニルピロリドン等の水溶性重合体を添加した製膜原液を乾湿式紡糸して多孔質中空糸
15 膜を製造することは、特開平10-52631号公報などに記載されているが、ここでの乾湿式紡糸は室温下で行われている。乾湿式紡糸を室温下で行うと、後記比較例4の結果に示されるように、水蒸気透過速度に対する空気透過速度の比である分離係数の値が小さくなり、加湿性能が低下したもののしか得られない。

20 本発明においては、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリビニルピロリドンおよび無機塩を含有する製膜原液を均一な1相溶液として調製した上、製膜原液温度を70℃以上、好ましくは90~110℃に保持したまま二重環状ノズルから吐出させ、乾湿式紡糸することが行われる。

このような製膜原液温度の保持は、一般には原液タンク、配管部分お
25 よび二重環状ノズルをこのような温度に加熱しておくことにより達成される。この温度が70℃以下では、製膜原液の粘度が高くなるため製膜が

困難となったり、また製膜できたとしても、加湿性能や他の気体のバリア性の低い多孔質中空糸膜しか得られない。

乾湿式紡糸に際しては、水、ポリビニルピロリドン水溶液等の水性液が芯液として用いられ、また凝固浴としては水によって代表される水性

5 液が用いられる。

乾湿式紡糸された多孔質中空糸膜は、80℃以上、好ましくは80～121℃の水中で熱処理されることが好ましい。熱処理時間は、多孔質中空糸膜が使用される環境により異なるが、高い処理温度ほど短時間の処理で足り、例えば80℃では24時間程度、121℃では1時間程度の熱処理が行

10 われる。

一般に、ポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜は熱収縮が大きいと、高温環境下で使用すると膜の収縮応力により膜モジュールが破損するおそれがあるが、上記熱処理により、かかる可能性を回避することができる。

15 また、本発明では製膜原液中に無機塩を添加しているが、この無機塩が膜に残存した場合には、燃料電池使用時に出力低下の要因となる無機イオンが溶出するおそれもあるが、上記熱処理を行うことにより、かかる可能性を回避することも可能となる。

乾湿式紡糸され、好ましくはさらに熱処理された多孔質中空糸

20 膜は、濃度約5～50重量%、好ましくは約10～30重量%の保湿剤水溶液中に浸漬させて保湿処理される。保湿剤としては、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリグリセリン等の多価アルコールまたはポリビニルピロリドンなどが用いられる。

25 発明を実施するための最良の形態

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

	ポリメタフェニレンイソフタルアミド	16.39重量%
	(デュポン社製品ノーメックス)	
	塩化カルシウム	9.06 //
5	ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	3.64 //
	ジメチルアセトアミド	70.91 //

よりなる均一な1相状態の製膜原液を、いずれも100℃に加熱された原液タンク、配管部分および二重環状ノズルを通して乾湿式紡糸し、25℃の水凝固浴中に押出し、浴中を通過させた後、ロールに巻き取った。次いで、得られた多孔質中空糸膜を20重量%グリセリン水溶液中に12時間浸漬した後、膜を十分に乾燥させた。

このようにして得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径680 μ m、内径450 μ m)を、枝別れした金属管(SUS製チューブの両端に、互いに反対方向に向けたT字型チューブ継手を接続したものの)内に2本入れ、膜の有効長が15cmになるように、多孔質中空糸膜両端部をエポキシ樹脂系接着剤で封止して、ペンシルモジュールを作製した。

この多孔質中空糸膜の内側には、温度80℃、湿度80%の湿潤空気を0.5MPaの加圧下、0.25NL/分の流量で供給し、またその外側には、温度80℃、湿度0%のドライ空気(スweep空気)を1.2MPaの加圧下、0.28NL/分の流量で流し、多孔質中空糸膜の内側から外側へ透過した水蒸気によって加湿されたスweep空気を、冷却されたトラップ管を通すことによってスweep空気中の水蒸気を採取し、その水蒸気重量から加湿性能の指針である水蒸気透過速度(P_{H_2O})を測定した。

また、モジュール内の多孔質中空糸膜の内側に、温度80℃の乾燥空気を0.2MPaの加圧下にデッドエンド方式により供給し、多孔質中空糸膜の外側に透過した空気を容積法により求め、空気透過速度(P_{AIR})の測定お

よび水蒸気透過速度に対する空気透過速度の比である分離係数($\alpha_{H_2O/AI}$
R)を算出した。

さらに、この多孔質中空糸膜を、温度100℃、湿度80%の恒温恒湿槽に
入れて1000時間の湿熱処理を行った後、標点間距離50mm、引張速度30mm
5 /分の条件下で引張試験を行い、破断強度および破断伸びを算出すると
共に、湿熱処理前の破断伸びに対する湿熱処理後の破断伸びの比として
破断伸び保持率を算出した。

比較例 1

実施例 1 において、塩化カルシウムおよびポリビニルピロリドンを添
10 加しないで製膜原液を調製しようとしたが、ポリメタフェニレンイソフ
タルアミドは膨潤するのみで、ジメチルアセトアミドに溶解することは
なかった。

比較例 2

実施例 1 において、塩化カルシウムを添加しないで製膜原液を調製し
15 ようとしたが、ポリメタフェニレンイソフタルアミドは膨潤するのみで、
ジメチルアセトアミドに溶解することはなかった。

比較例 3

実施例 1 において、ポリビニルピロリドンを添加しないで製膜原液を
調製しようとしたが、製膜原液は70℃以上で白濁し、2相に分離した。

20 比較例 4

実施例 1 において、原液タンク、配管部分および二重環状ノズルを加
熱せず、室温(25℃)下で乾湿式紡糸して、得られたポリメタフェニレン
イソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径700 μ m、内径480 μ m)について同
様の測定を行った。

25 比較例 5

実施例 1 において、保湿処理を行わずに膜を十分に乾燥させて得られ

たポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径680 μ m、内径450 μ m)について同様の測定が行われた。

比較例 6

	ポリアミドイミド	20重量%
5	(アモコ・ジャパン製品トーロン4000T)	
	ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	4 //
	ジメチルアセトアミド	76 //

よりなる均一な1相状態の製膜原液を、室温(25℃)の原液タンク、配管部分および二重環状ノズルを通して乾湿式紡糸し、以下実施例1と同様に保湿処理迄を行って得られたポリアミドイミド多孔質中空糸膜(外径650 μ m、内径420 μ m)について、同様の測定が行われた。

以上の実施例1および比較例4～6における測定結果は、次の表1に示される。

表 1

15	測定項目	実施例 1	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	[膜性能]				
	P_{H_2O} [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg}$]	3.7×10^{-3}	5.3×10^{-4}	5.4×10^{-3}	6.2×10^{-3}
	P_{AIR} [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg}$]	7.6×10^{-8}	9.0×10^{-7}	4.1×10^{-6}	1.9×10^{-8}
	$\alpha_{H_2O/AIR}$	49000	580	1300	380000
20	[湿熱処理後の機械的強度]				
	破断強度 (MPa)	10.8	12.6	10.8	7.8
	破断伸び (%)	88	75	86	15
	破断伸び保持率 (%)	89	92	85	36

実施例 2

25	ポリメタフェニレンイソフタルアミド	16.2重量%
	(帝人テクノプロダクツ製品コーネックス)	

塩化カルシウム	6.5	〃
ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	7.3	〃
ジメチルアセトアミド	70.0	〃

- よりなる均一な1相状態の製膜原液を、いずれも100℃に加熱された原液
- 5 タンク、配管部分および二重環状ノズルを通して乾湿式紡糸し、25℃の水凝固浴中に押出し、これを通過させた後、ロールに巻き取った。ロールに巻き取った多孔質中空糸膜を30cmずつの長さにカットし、イオン交換水中で121℃、1時間のオートクレーブ熱処理を行った後、イオン交換水で多孔質中空糸膜を流水洗浄し、乾燥した。最後に、保湿処理として、
- 10 この多孔質中空糸膜を20重量%グリセリン水溶液中に12時間浸漬した後、膜を十分に乾燥させた。

- このようにして得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径680 μ m、内径450 μ m)について、実施例1と同様にして、水蒸気透過速度(P_{H_2O})、空気透過速度(P_{AIR})および分離係数($\alpha_{H_2O/AIR}$)の測
- 15 定および算出を行った。

実施例3

- 実施例2において、塩化カルシウム量を3.25重量%に変更し、さらに塩化リチウム3.25重量%が用いられ、得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径680 μ m、内径450 μ m)について、実施
- 20 例1と同様の測定が行われた。

実施例4

実施例2において、製膜原液として以下のものが用いられた。

- ポリメタフェニレンイソフタルアミド(コーネックス) 19.27重量%
- | | | |
|----------------------------|-------|---|
| 塩化カルシウム | 6.26 | 〃 |
| 25 ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000) | 7.03 | 〃 |
| ジメチルアセトアミド | 67.44 | 〃 |

得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径690 μm 、内径450 μm)について、実施例1と同様の測定が行われた。

比較例7

実施例2において、製膜原液として以下のものが用いられた。

5	ポリメタフェニレンイソフタルアミド(コーネックス)	10.66重量%
	塩化カルシウム	6.93 //
	ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	7.78 //
	ジメチルアセトアミド	74.63 //

得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径60 μm 、内径420 μm)について、実施例1と同様の測定が行われた。

比較例8

実施例2において、製膜原液として以下のものが用いられた。

	ポリメタフェニレンイソフタルアミド(コーネックス)	16.74重量%
	塩化カルシウム	3.36 //
15	ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	7.55 //
	ジメチルアセトアミド	72.35 //

しかるに、製膜原液中のポリメタフェニレンイソフタルアミドが完全に溶解しなかった。

比較例9

20 実施例2において、製膜原液として以下のものが用いられた。

	ポリメタフェニレンイソフタルアミド(コーネックス)	15.36重量%
	塩化カルシウム	11.37 //
	ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	6.92 //
	ジメチルアセトアミド	66.35 //

25 しかるに、製膜原液中のポリメタフェニレンイソフタルアミドおよび塩化カルシウムが完全に溶解しなかった。

比較例10

実施例2において、ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)の代わりに、ポリビニルピロリドン(平均分子量10,000)が同割合で用いられ、得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径670
5 μm 、内径440 μm)について、実施例1と同様の測定が行われた。

比較例11

実施例2において、ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)の代わりに、ポリビニルピロリドン(平均分子量120,000)が同割合で用いられたところ、製膜原液の粘度が非常に高く、紡糸が困難であった。

10 比較例12

実施例2において、製膜原液として以下のものが用いられた。

	ポリメタフェニレンイソフタルアミド(コーネックス)	16.82重量%
	塩化カルシウム	6.75 //
	ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	3.74 //
15	ジメチルアセトアミド	72.69 //

得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜(外径670 μm 、内径440 μm)について、実施例1と同様の測定が行われた。

比較例13

実施例2において、製膜原液として以下のものが用いられた。

20	ポリメタフェニレンイソフタルアミド(コーネックス)	15.47重量%
	塩化カルシウム	6.21 //
	ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)	11.46 //
	ジメチルアセトアミド	66.86 //

しかるに、製膜原液の粘度が非常に高く、紡糸が困難であった。

25 以上の実施例2～4、比較例7、10および12における測定結果は、次の表2に示される。

表 2

		P_{H_2O}	P_{AIR}	
		$[cm^3(STP)/cm^2 \cdot 秒 \cdot cmHg]$	$[cm^3(STP)/cm^2 \cdot 秒 \cdot cmHg]$	$\alpha_{H_2O/AIR}$
	実施例 2	4.6×10^{-3}	2.8×10^{-8}	160000
5	// 3	5.2×10^{-3}	5.7×10^{-8}	91000
	// 4	3.1×10^{-4}	5.8×10^{-9}	53000
	比較例 7	6.1×10^{-3}	3.6×10^{-5}	170
	// 10	2.9×10^{-3}	1.5×10^{-7}	19000
	// 12	2.5×10^{-3}	2.4×10^{-7}	10000

10

産業上の利用可能性

本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜は、耐湿熱性および加湿特性にすぐれており、また機械的強度や気体バリア性の点でも良好であるので、加湿膜として有効に用いることができ、具体的には固体高分子型燃料電池用加湿膜、特に移動体用固体高分子型燃料電池加湿膜として好適に使用される。また、除湿装置などにも使用される。

耐湿温性および機械的強度についていえば、温度が100℃、湿度が80%の湿熱環境下で1000時間以上湿熱処理した後の多孔質中空糸膜の破断強度は10MPa以上、破断伸びが80%以上であり、かつ破断伸びが湿熱処理前の80%以上保持しているものが得られている。

また、乾湿式紡糸後保湿処理に先立って、得られた多孔質中空糸膜を80℃以上の水中で熱処理した場合には、分離係数 $\alpha_{H_2O/AIR}$ が高められるばかりではなく、高温環境下での使用により膜モジュールが破損するおそれおよび膜に残存する無機イオン溶出のおそれを回避することができる。

25

請 求 の 範 囲

1. ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリビニルピロリドンおよび無機塩を含有する製膜原液を、製膜原液温度を70℃以上に保持したまま二重環状ノズルから吐出させ、乾湿式紡糸した後保湿処理することを
- 5 特徴とするポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法。
2. ポリメタフェニレンイソフタルアミド12～35重量%、ポリビニルピロリドン4～10重量%、無機塩4～10重量%および残部が非プロトン性極性溶媒よりなる製膜原液が用いられた請求項1記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法。
- 10 3. 平均分子量が20,000～100,000のポリビニルピロリドンが用いられた請求項1または2記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法。
4. 無機塩が塩化カルシウムまたはこれと塩化リチウムとの混合物である請求項1または2記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質
- 15 中空糸膜の製造法。
5. 乾湿式紡糸後保湿処理に先立って、得られた多孔質中空糸膜を80℃以上の水中で熱処理する請求項1記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法。
- 20 6. 80～121℃の水中で熱処理が行われる請求項5記載ポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜の製造法。
7. 請求項1または5記載の方法により製造されたポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜。
8. 温度100℃、湿度80%の湿熱条件下で1000時間以上湿熱処理した後の
- 25 多孔質中空糸膜の破断強度が10MPa以上、破断伸びが80%以上であり、かつ破断伸びが湿熱処理前の80%以上を保持している請求項7記載のポリ

メタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜。

9. 加湿膜として用いられる請求項7記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜。

10. 固体高分子型燃料電池用加湿膜として用いられる請求項9記載の
5 ポリメタフェニレンイソフタルアミド多孔質中空糸膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D69/08, 71/56, D01F6/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D69/08, 71/56, D01F6/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-052631 A (NOK Kabushiki Kaisha), 24 February, 1998 (24.02.98), All references (Family: none)	1-10
A	JP 2001-286743 A (NOK Kabushiki Kaisha), 16 October, 2001 (16.10.01), All references (Family: none)	1-10
A	EP 781593 A (Gambro Dialysatoren GmbH. & Co. KG), 02 July, 1997 (02.07.97), All references & JP 9-194590 A & DE 19549001 A & US 5859175 A	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2003 (05.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D69/08、71/56 D01F6/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D69/08、71/56 D01F6/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2003
 日本国登録実用新案公報 1994-2003
 日本国実用新案登録公報 1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-052631 A(エヌオーケー株式会社) 1998.02.24, 全文献 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-286743 A(エヌオーケー株式会社) 2001.10.16, 全文献 (ファミリーなし)	1-10
A	EP 781593 A(Gambro Dialysatoren GmbH & Co. KG) 1997.07.02, 全文献 & JP 9-194590 A & DE 19549001 A & US 5859175 A	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

真々田 忠博



4D

8216

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.